

Néhány talajalkotórész hatása az ^{110m}Ag szorpciójára

¹ SZABÓ GYULA, ¹ GUCZI JUDIT, ² VALYON JÓZSEF
és ³ BULMAN A. ROBERT

¹ "FJC" Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet, Környezeti Sugár-
egészségügyi Osztály, Budapest, ² Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai
Kutató Intézet, Budapest, és ³ National Radiological Protection Board, Chilton

A radionuklidok és a nyomelemek kémiai formájának (speciation) vizsgálata a talajban és a szedimentumban napjainkban széles körben elterjedt, amikor ezen elemek biogeokémiai és geokémiai folyamatait akarjuk meghatározni vízi és szárazföldi környezetben. A radionuklidok és a nyomelemek kötődése a szilárd fázis különböző elemeihez nem határozható meg a teljes elemanalízisből. Általában, ezen elemek kapcsolata a talaj különböző fázisaival extrakciós módszerekkel, vagy a talaj különböző fázisait modellező anyagokon való szorpciós jelenségek vizsgálatával határozható meg. A talaj nagy számú alkotórészből áll, melyek szorpciós tulajdonságainak meghatározása nagy nehézségekbe ütközik, amikor a teljes talajt vizsgáljuk. Ezen fázisok hatásának megértése a radionuklidok szorpciójára különösen fontos abban az esetben, ha meg akarjuk határozni ezen nuklidok mozgását a természetben. Ennek megfelelően az elmúlt évtizedben a radionuklidok geokémiai tulajdonságának meghatározásáról számos munka jelent meg (COUGHTREY & THORNE, 1983; COUGHTREY et al., 1984, 1985). CARLSEN et al. (1987) a különböző fiziko-kémiai folyamatok fontosságát hangsúlyozták, ún. adszorpció/desorpció, redoxfolyamatok, csapadék-képződés/oldódás, hidrolízis, komplexek kialakulása és a kolloidok képződése, melyek letjátszódhatnak abban az esetben, amikor a radionuklidok a környezetbe kerülnek. Annak ellenére, hogy az egyes talajok kationcserélő kapacitásának 90 %-a a talaj organikus frakciójából ered (STEVENSON, 1982), az irodalomban jóval kevesebb munka található ezen organikus anyagok szorpciós tulajdonságairól, mint a talajt alkotó inorganikus anyagokról (BLOOM, 1981).

A talajt alkotó fázisok (agyagásványok, fénoxidok és adszorbeált szerves anyagok) nagyon különböző felületkémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, így eltérően viselkednek a fémek szorpciója során is. Alapvető munkák bizonyítják, hogy a természetes szerves anyagok és a hidratált fénoxidok, ún. a vas és a mangán oxihidráta, a jelentős szorpciós fázisok a természetben (HUNTER & LISS, 1979). Számos munka foglalkozott a talaj vagy szedimentum szemcsék

természetes szerves anyag vagy hidratált oxid összetevőinek szorpciós tulajdonságaival (BOLTER & BUTZ, 1977; STEVENSON, 1977; CARLSEN, 1985). Többen (BENJAMIN & LECKIE, 1981; LION et al., 1982) vizsgálták az ionkötő kapacitását az amorf $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -nak és más hidratált oxidnak, változtatva a fémkoncentrációt és a pH-t. Az ilyen típusú vizsgálatok lehetőséget adnak arra, hogy modellezzük a talajalkotók szorpciós tulajdonságait, mivel ezek a modell fázisok nagymértékben hasonlítanak a természetes szemcsékhez. Elsődlegesen extrakciós módszereket használtak a természetes szemcsék szorpciós tulajdonságainak meghatározására. Ezzel a módszerrel a radionuklid vagy a nyomelem mennyiségét határozzák meg a különböző talajösszetevőkben, megfelelően választott extrahálószer segítségével (BREWARD & PEACHEY, 1983; RUDD et al. 1988; TESSIER et al., 1979). Számos munka felhívta a figyelmet arra a tényre, hogy a kiválasztott extrahálószer nem teljesen specifikusak és hogy a talaj más alkotórészeiből is extrahálnak nuklidokat (SZABÓ et al., 1991; TESSIER & CAMPBELL, 1988). Ezt figyelembe véve munkánk során az ezüst talajfázisokon való megoszlását egy alternatív módszerrel határoztuk meg, nevezetesen modell fázisok előállítását után vizsgáltuk az ezüst szorpcióját ezeken a fázisokon.

Kevés munka foglalkozik az ezüst környezetben való mozgásával, mivel nem jelentős környezetszennyező. Savas vizekben az ezüst mint Ag^+ ion, míg magas kloridkoncentráció esetén mint AgCl^0 , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} vagy AgCl_4^{3-} formában fordul elő. Természetes vizekben a jellemző vegyület a $\text{Na}(\text{AgCl}_2)^0$ (BOYLE, 1968; SINGER, 1973). Mivel az ezüst egy gyenge sav, könnyen képez komplexeket gyenge bázisokkal, ún. ként vagy szelént tartalmazó gyenge bázisok. A csernobili reaktorbaleset után a kihullásban jelentős mennyiségű $^{110\text{m}}\text{Ag}$ -t találtak (MISAEILIDES et al., 1987) és ebből következőleg a növényekben is. A vizsgálatok azt mutatják hogy a radioezüst a West Cumbria-i vegetációban 3-5 %-a volt a ^{137}Cs -nak. Az ezüst talajban való kémiai formájának meghatározását elsősorban az motiválta, hogy a paksi reaktor 1988-ban 760 MBq radioezüstöt bocsájtott a légkörbe (KANYÁR, 1989) és a reaktor öregedésével feltételezhetően ez az emisszió növekszik. Ezen munka során extrakciós módszereket alkalmazva bebizonyítottuk, hogy a talajba kerülő radioezüst extrahálható gyenge-bázis komplexképzőkkel (SZABÓ et al., 1993). Ebből egyértelműen következik az, hogy a talajba kerülő ezüst nem szükségszerűen alkot inert formát kloriddal, melyet elvárnánk ismerve affinitását kloridionokkal.

Jelen munkánkban - amely a 91-97-42-0244. számú OMFB szerződés keretében folyt - a talajösszetevők hatását vizsgáltuk a radioezüst szorpciójára. Annak érdekében, hogy modellezni tudjuk, hogy a talaj mely összetevője határozza meg az ezüst szorpcióját, különböző immobilizált fázisokat preparáltunk szilikagélén, ún. kémiaiilag kötött humin- és fulvosavas szilikagél, vas-oxiddal borított szilikagél, vashidroxiddal borított szilikagél, mangán-oxiddal borított szilikagél és immobilizált huminsavas alumínát. Vizsgálatainkat elvégeztük a fent említett fázisok alaphordozóin is, ún. szilikagélén és alumínáton. Ezeket a modell fázisokat összehasonlítottuk az eredeti talajmintával és a talajminta szerves anyagának eltávolítása után maradó szilárd fázissal is.

Vizsgálati módszerek

Vegyszerek

A korábbi munkánk során előállított kémiaailag kötött humin- (CBHA) és fulvosavas gélt (CBFA) használtuk. Ezeket szilikagélből (Kieselgel Si-100, szemcseméret: 0,063-0,2 mm, B.E.T. felület: 320 m²/g) állítottuk elő. Az előállítás menetét már publikáltuk (BULMAN & SZABÓ, 1991). Az Ag(I) és a Ca(II) oldatokat az Alfa-Ventron-tól származó standard oldatokból készítettük. Az alumínátot HiCrom-tól (szemcseméret: 0,05-0,1 mm, B.E.T. felület: 150 m²/g) vettük. A ^{110m}AgNO₃-t (specifikus aktivitás: 13,1 GBq/g) a Technaexport-tól (Moszkva, Oroszország) szereztük be. A nem művelt csernozjom típusú talajt a paksi atomerőmű környezetéből vettük. A fulvosavat SCHNITZER & KAHN (1983) munkája alapján kerti talajból állítottuk elő.

Mérőműszerek

Az atomabszorpciós méréseket Varian AA-175 típusú készüléken végeztük. A radioezüst aktivitását NK-350 gammaspektrométeren (NaI(Tl) szcintillátor) határoztuk meg. A B.E.T. felületmeghatározásokat a Központi Kémiai Kutató Intézetben végezték el számunkra az általuk épített szorptométeren.

Immobilizált huminsavas alumínát (IHAl) előállítása

Abból a közismert tényből kiindulva, hogy a savval kezelt alumínát (Al₂O₃) mint anioncserélő működik (COLETTI-PREVIERO & PREVIERO, 1989) és, hogy a humin- és fulvosav erősen kötődik az alumínáthoz (SCHULTHESS & HUANG, 1991) széles pH-tartományban, könnyen előállítható immobilizált huminsavas alumínát, 10 g alumínátot kevertettünk 100 cm³ 1×10⁻³ mol/dm³ koncentrációjú HNO₃-ban 4 órán keresztül szobahőfokon. A desztillált vízzel mosott alumínátot 120 °C-on vákuumban 24 órán keresztül szárítottuk. Ezt az anyagot 24 órán keresztül kevertettük 100 cm³ 1 %-os huminsavas oldattal (pH 8,5), majd szűrtük és mostuk 10⁻³ mol/dm³ nátrium hidroxiddal, desztillált vízzel és metanollal. A terméket szárítottuk 24 órán keresztül. A termék színe barna.

Amorf vashidroxiddal borított szilikagél (FeOH) előállítása

Az amorf Fe(OH)₃-t vasnitrátból nátriumhidroxidos lecsapással állítottuk elő szilikagél jelenlétében (DYCK, 1967). Az előállított szilárd fázist centrifugáltuk, mostuk desztillált vízzel, majd liofilizáltuk. A keletkezett termék fehér színű (FeOH).

Vasoxiddal borított szilikagél (FeOX) előállítása

Vashidroxidot csaptunk le szilikagél felületére nátriumhidroxiddal. A szilárd fázist centrifugálással szeparáltuk, mostuk desztillált vízzel, majd 120 °C-on szárítottuk. A szárított gél 24 órán keresztül 540 °C-on hevítettük kemencében. A keletkezett termék vöröses színű volt (FeOX).

Mangánoxiddal borított szilikagél (MnOX) előállítása

Szilikagél szuszpenzióhoz (pH 10) Mn(II) ionokat adtunk, újra beállítottuk a pH-t 10-re majd hagytuk állni egy éjszakán keresztül. A szuszpenziót centrifugáltuk. A szilárd fázist mostuk desztillált vízzel és szárítottuk 120 °C-on 24 órán keresztül. A szárított anyagot 540 °C-on hevítettük kemencében. A keletkezett termék színe barnás-fekete volt (MnOX).

A szerves anyag eltávolítása a talajmintából (ÉGETETT TALAJ)

A szerves anyagot 540 °C-on való hevítéssel távolítottuk el a talajmintából. A hevítés után a szilárd fázist hűtöttük, majd szuszpendáltuk desztillált vízben. A szuszpenziót 24 órán keresztül kevertettük, majd centrifugáltuk. A szilárd fázist levegőn szárítottuk és szitasorozattal 0,063-0,2 mm frakciót különítettünk el. A termék színe vörös volt (ÉGETETT TALAJ).

A talaj elemösszetételének meghatározása

Az égetett talajt 8 mol/dm³ koncentrációjú HNO₃-val tártuk fel. A megmaradó szilárd anyagot centrifugálással szeparáltuk, majd 40 %-os HF-dal oldottuk. Az oldatot szárazra pároltuk, majd a maradékot salétromsavval oldottuk. Ezt a műveletet négyszer ismételtük. Az egyesített savas oldatból határoztuk meg a K-, Ca-, Al-, Mn- és Fe-tartalmat atomabszorpciós spektrofotométeren.

A talajminta, a CBHA, a CBFA és az IHA szervesanyag-tartalma

A minták szervesanyag-tartalmát a Manchester-i Egyetem Mikroanalitikai Laboratóriuma határozta meg számunkra.

A szilárd fázisok ionkötő kapacitásának meghatározása

Pontosan bemért mennyiségű szilárd anyaghoz (általában 1 g) 10⁻³ mol/dm³ koncentrációjú ezüst-nitrát vagy kalcium-klorid oldatot adtunk. A szuszpenziót szobahőmérsékleten 4 órán keresztül kevertettük, majd centrifugáltuk. A szilárd maradékot desztillált vízzel mostuk. A szilárd fázison megkötött ionok mennyiségét 1 mol/dm³-es HNO₃-val végzett leoldás után a felülúszóból atomabszorpciós spektrofotométerrel határoztuk meg (1. táblázat).

A szilárd fázisok B.E.T felületének meghatározása

Az előállított szilárd anyagok specifikus felületét B.E.T. módszerrel határoztuk meg (1. táblázat). Az N_2 adszorpciós izotermáját volumetrikusan határoztuk meg a folyékony nitrogén hőmérsékletén. A méréseket megelőzően a szilárd anyagokat 383 K-on 1 órán keresztül vákuumban szárítottuk.

Az ^{110m}Ag szorpciójának vizsgálata

500 mg szilárd anyagot 20 ml oldatban szuszpendáltunk amely $^{110m}Ag(I)$ -nitrátot (30 kBq; $2,25 \times 10^{-6}$ g; $2,1 \times 10^{-8}$ mól) tartalmazott. A következő oldatokat használtuk a szorpciós mérések során: 0,05 mol/dm³-es nitrát (pH 1-9), ahol szükséges volt a pH-t NaOH-dal vagy HNO₃-val állítottuk be. A szorpciós vizsgálatokat szobahőmérsékleten (20-23 °C) végeztük. A folyadék fázisból 1-1 ml mintát vettünk 1, 5, 10, 30, 60, 120 és 240 perc elteltével aktivitás mérésre. Minden egyes esetben két párhuzamos mérést végeztünk. A két párhuzamos kísérlet közötti maximális eltérés 4 %.

A megoszlási arány (R_d) számítása

A szilárd fázisokon a megoszlási arány a folyadékminták aktivitásából számítható a következőképpen:

$$R_d = \frac{\text{radioaktivitás koncentráció a szilárd anyagon [cpm/g]}}{\text{radioaktivitás a kivett folyadékmintában [cpm/cm}^3\text{]}}$$

$$R_d = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{M}$$

ahol:

A_0 = számlálási sebesség az oldatban szorpció előtt (cpm);

A = számlálási sebesség az oldatban szorpció után (cpm);

M = a szilárd anyag mennyisége (g);

V = a folyadék térfogata (cm³).

A megoszlási arány (R_d) vagy az egyensúly esetén használatos megoszlási hányados (K_d) alkalmazása jobban mutatja a szorpciós változások folyamatát - vagyis azt, hogy vajon beállt-e az egyensúly a rendszerben - mint ha csak a százalékos szorpció változásait vizsgálnánk.

1. táblázat
A felhasznált szilárd fázisok fizikai és kémiai tulajdonságai

(1) Szilárd fázis	(2) Szemcse- méret, μm	(3) B.E.T. felület, m^2/g	(4) Humusz- tartalom, mg/g	(5) Ca(II) ionkötő képeség, $\mu\text{mol/g}$	(6) Ag(I) ionkötő képeség, $\mu\text{mol/g}$	(7) Szín
a) Szilikagél	63-200	320	-	ND	ND	e) Fehér
b) Aluminát	50-100	149	-	107	104	e) Fehér
MnOX	63-200	5,5	-	13	15	f) Feketés
FeOX	63-200	9,3	-	21	24	g) Vöröses
FeOH	63-200	238	-	106	143	e) Fehér
c) ÉGETETT TALAJ	63-200	4,8	-	39	45	h) Vörös
d) TALAJ	63-200	65	17,8	117	141	i) Barnás
CBHA	63-200	273	18,1	247	271	j) Barna
CBFA	63-200	275	19,2	252	264	k) Narancs
IHAJ	50-100	150	16,4	227	238	j) Barna

ND = nincs meghatározva

Eredmények

A felhasznált szilárd fázisok fizikai-kémiai jellemzői

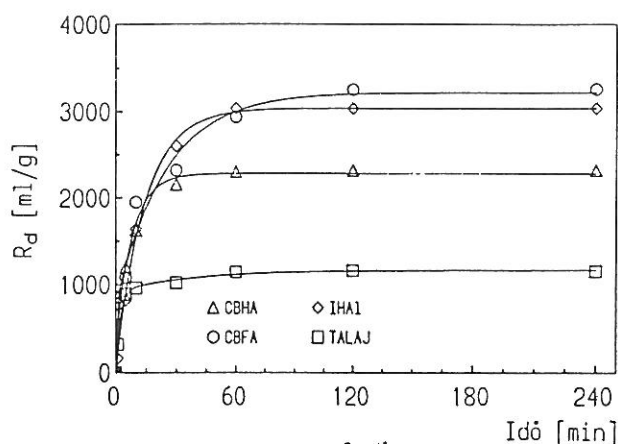
A természetes csernozjom talajminta tulajdonságai a következők voltak: pH (H_2O) 7,56; CaCO_3 -tartalom: 1,68 %; szervesanyag-tartalom: 17,8 mg/g; elem-tartalmak (HNO_3 -kivonatban): 6,4 mg K/g, 7,7 mg Ca/g, 9,9 mg Fe/g, 0,3 mg Mn/g, 3,1 mg Al/g; Leégethető mennyiség: 35,5 mg/g.

A szorpciós vizsgálatokra készített szilárd anyagok tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltuk össze. A kémiailag kötött huminsavas szilikagél egyéb tulajdonságait már közöltük (BULMAN & SZABÓ, 1991). A CBHA és a természetes huminsav Th^{+4} komplex fotonelektron spektrumából megállapítható, hogy a szilikagélén kötött huminsav kötőhelyei kémiailag nem változnak meg, vagyis a kémiailag kötött huminsav tulajdonságai azonosak a természetes huminsav tulajdonságaival (BULMAN et al., 1995). Az 1. táblázatból látható, hogy a humusz típusú anyagok mennyisége a természetes talajban és az előállított szilárd anyagokon hasonló. Feltűnő viszont, hogy a preparált anyagok (CBHA, CBFA, IHA) ionkötő kapacitása kétszerese a természetes talajénak. A táblázatból az is nyilvánvaló, hogy az égetés hatására az ionkötő kapacitás csökken. A FeOX és a FeOH ionkötő kapacitása hasonló az irodalomban közöltekkel (MUSIC & RISTIC, 1988).

Az $^{110\text{m}}\text{Ag}$ szorpciós kinetikájának vizsgálata szilárd hordozókon

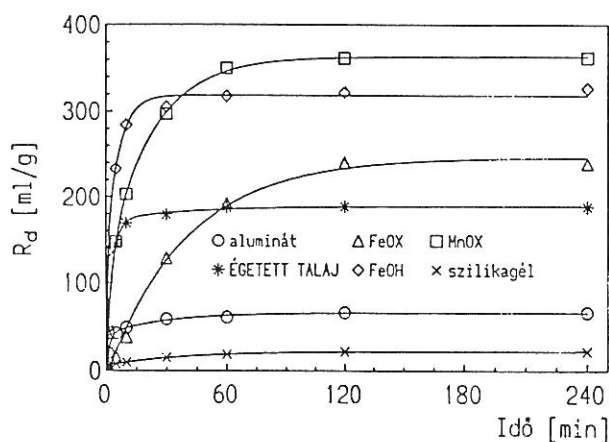
Bár alapcélkitűzésünk nem a folyamat kinetikájának tanulmányozása volt, első lépésként mégis azt kívántuk megállapítani, hogy az adott körülmények között mennyi idő szükséges az ionok megoszlási egyensúlyának eléréséhez a különböző szilárd anyagokon. E célból 500 mg gélt szuszpendáltunk radio-ezüsttel jelzett nitrát (pH 1-9) oldatokban. A szorpciós időt 1 perctől 4 óráig változtattuk.

E kinetikai kísérletek eredményeinek szemléltetésére az 1. és 2. ábrán ábrázoltuk a $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ionok becserélődésének sebességét a különböző szilárd fázisokon, pH 7-es nitrát oldatban. Az 1. és 2. ábra adatai azt mutatják, hogy a Ag(I) ionok szorpciója a fázisokon különböző sebességű, de a vizsgált időszak alatt az egyensúly általában beállt. Az ábrákból megállapítható, hogy a szorpciós folyamatok 90 %-a az első 30 percen lejátsszódik. Anélkül, hogy külön ábrákon mutatnánk be, vizsgálatainkból kiderült, hogy a pH 7-es nitrát oldatban végzett kísérletekhez hasonlóan az egyensúly az összes pH-n is beállt 4 óra alatt.



1. ábra

^{110m}Ag szorpciója az idő függvényében humuszanyagot tartalmazó fázisokon
0,05 mol/dm³ nitrátban pH 7-en

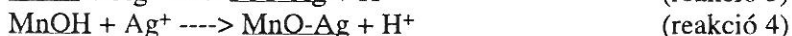
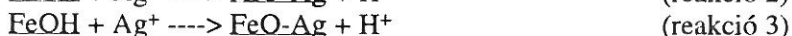
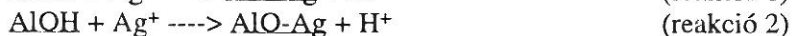


2. ábra

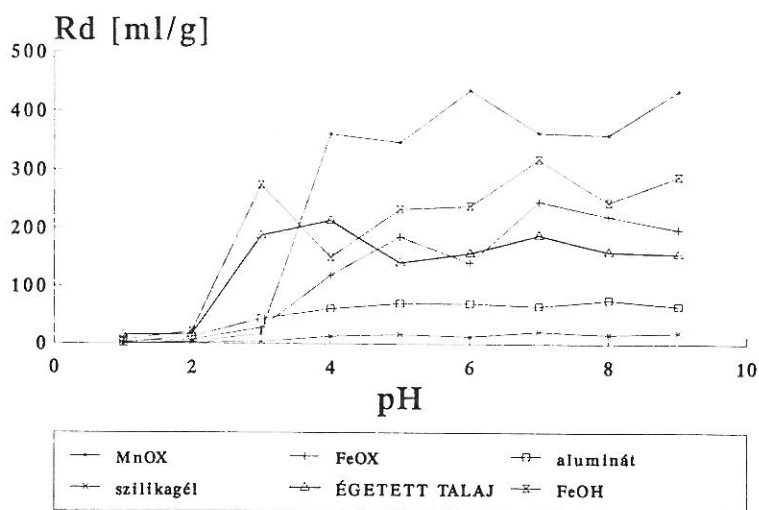
^{110m}Ag szorpciója az idő függvényében oxid típusú fázisokon 0,05 mol/dm³
nitrátban pH 7-en

A pH hatásának vizsgálata az ^{110m}Ag szorpciójára

Köztudott, hogy a szorpciós folyamatok a talajban és a szedimentumban meglehetősen komplex folyamatok, melyeket a szemcsék összetevőinek felületén lejátszódó reakciók összessége eredményez. Ezt a komplexitást mutatjuk be a következő reakcióegyenletekkel, melyek szemléltetik a talaj néhány alkotórésze és az ezüst között lejátszódó folyamatokat (reakció 1, 2, 3, 4 és 5) (ZACHARA et al., 1991):



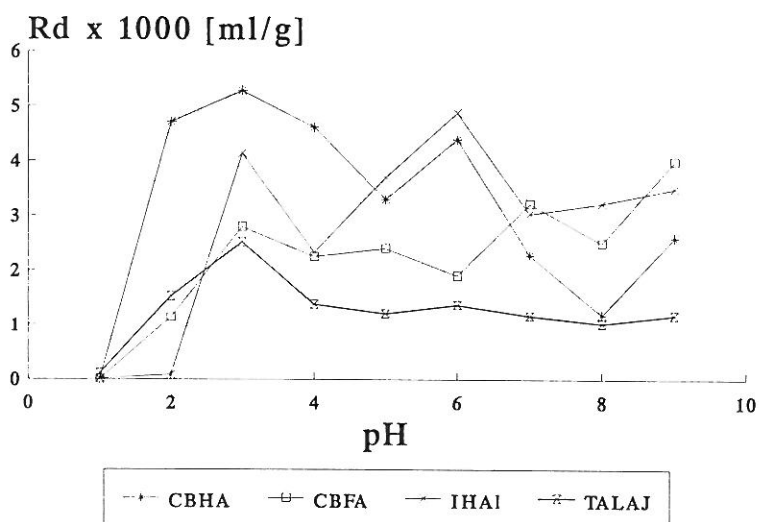
Azok a reakciók, amelyek hozzájárulnak a radioezüst összesített szorpciójához a következők: ioncsere, felületi komplexképzés, komplexképzés szerves vegyületekkel, amelyek akár adszorbeálódnak a természetes szemcsékhez akár oldatban maradnak. Kutatásaink két fő területre korlátozódtak: (1) meghatározni azokat a fontosabb reakciókat (lásd fenti reakcióegyenletek), amelyek meghatározzák a radioezüst szorpcióját, továbbá azokat a pH-tartományokat ahol ezek a reakciók dominálnak; (2) meghatározni a döntő fontosságú összetevőt a szorpció jelenségeiben, amelyek a radioezüst mobilitását befolyásolják a természetben. A humusztípusú anyagokat nem tartalmazó modell fázisokon a radioezüst szorpcióját nagymértékben befolyásolta a pH változás (3. ábra). Ez a hatás könnyen értelmezhető a fentiekben vázolt reakciókkal (reakció 1, 2, 3 és 4), melyekből kiderül, hogy az egyensúlyt a H^+ befolyásolja. A 3. ábrából látható, hogy az ezüst szorpciója jóval alacsonyabb a szilikagélen és az alumínáton, mint a FeOX -on, FeOH -on és az MnOX -on. Az is egyértelmű az ábrából, hogy minél nagyobb a pH annál magasabb a szorpció. Ez az effektus könnyen érthető, mivel ezeknek a fázisoknak a felületi töltése lehet negatív vagy pozitív - a pH-tól függően (DAVIS & LECKIE, 1978). Összehasonlítva az ÉGETETT



3. ábra

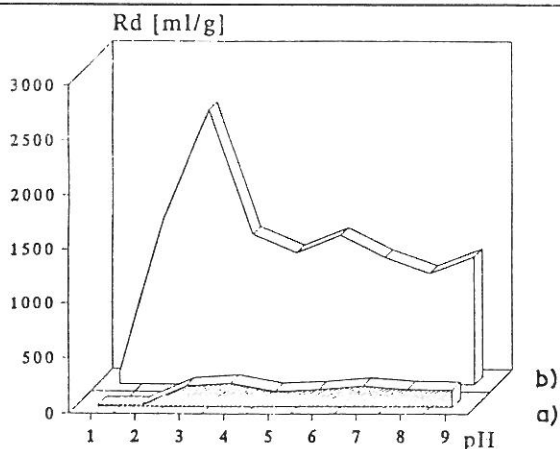
^{110m}Ag szorpciója az idő függvényében oxid típusú fázisokon
0,05 mol/dm³ nitrátban 4 óra elteltével

TALAJ-on kapott eredményeket a többi szilárd fázissal egyértelmű, hogy ez a $FeOH$ -ból és az $MnOX$ -ból eredő szorpciós jelenség. Az általunk közölt eredmények nagymértékben hasonlítanak más kutatók eredményeihez (LION et al., 1982), azzal a különbséggel, hogy az ezüst szorpciója esetén nem mutattunk ki olyan hirtelen szorpciós változásokat mint mások, akik $Ce(III)$ -ot, $Cd(II)$ -ot és $Pb(II)$ -ot vizsgáltak. Összesítve megállapítható, ha humusz típusú anyag nincs jelen a felületen, akkor a Fe/Mn oxi-hidroxidok határozzák meg az ezüst szorpcióját a talajban vagy a szedimentumban. Humusz típusú anyagok jelenlétében pH 2 felett a pH nem befolyásolja jelentősen az ezüst szorpcióját sem a modell fázisokon, sem a természetes talajmintán (4. ábra). Ezt könnyen megérthetjük az 5. reakcióból amely azt mutatja, hogy a H^+ koncentráció nem befolyásolja az ezüst szorpcióját. A 4. ábrából látható, hogy a $CBFA$, a $CBHA$ és az $IHA1$ szorpciós tulajdonságai nagyon hasonlítanak a talaj szorpciós tulajdonságaihoz. Összehasonlítva a $CBHA$ és az $IHA1$ szorpciós tulajdonságait, az is egyértelmű az ábrából, hogy a szilárd hordozó anyagi minősége nem befolyásolja az ezüst szorpcióját. Az ezüst alacsonyabb szorpcióját a talajmintán az magyarázza, hogy valószínűleg humusz típusú anyagok oldódnak le a felületről a vizsgálatok során, amelyek komplexálják az ezüstöt. A 4. ábrából egyértelműen megállapítható, hogy a humusz típusú anyagok döntő mértékben befolyásolják az ezüst szorpcióját a talajban és a szedimentumban. Vizsgálataink összegzéseként mutatjuk be az 5. és 6. ábrát, melyek szemléltetik a különböző szilárd fázisok szorpciós tulajdonságainak változását a pH függvényében nitrát oldatban. Az 5. ábrából egyértelműen kiderül, hogy a természetes minták esetén az ezüst szorp-



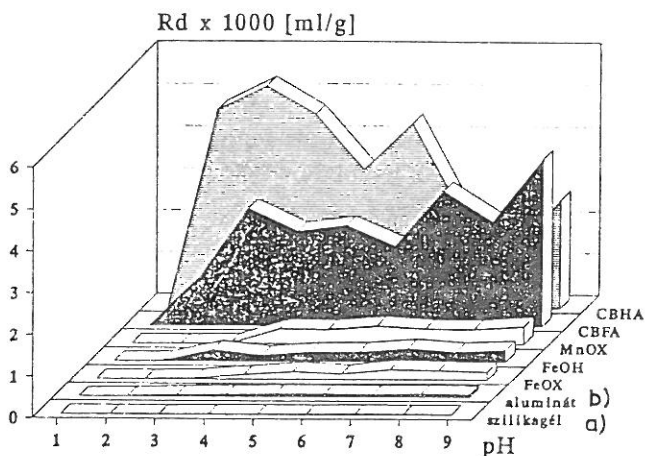
4. ábra

^{110m}Ag szorpciója humuszanyagot tartalmazó fázisokon $0,05 \text{ mol/dm}^3$ nitrátban
4 óra elteltével



5. ábra

^{110m}Ag szorpciója természetes talajmintákon $0,05 \text{ mol/dm}^3$ nitrátban
(Összefoglaló ábra) a) Égetett talaj; b) Talaj.



6. ábra

^{110m}Ag szorpciója a modell talajösszetevőkön $0,05 \text{ mol/dm}^3$ nitrátban
(Összefoglaló ábra). a) Szilikagél; b) aluminát.

cióját az egész pH-tartományban a humusz típusú anyagok határozzák meg. A 6. ábrán a modell fázisokon mutatjuk be vizsgálataink eredményeit, amiből látható, hogy a humusz típusú anyagok dominálnak az ezüst szorpciója esetén és, hogy pH 6 felett a Fe/Mn oxi-hidroxidok játszhatnak szerepet még. Természetesen olyan talajban vagy közetekben, ahol nincs humuszanyag jelen, ezek az oxidok játszik a főszerepet. Összehasonlítva a két ábrát az is kiderül, hogy a modell anyagainkkal jól leírható a radioezüst szorpciója természetes talajokban és szedimentumokban.

Következtetések

Vizsgálatainkból levonható következtetések a következők:

1. Az általunk előállított modell fázisok alkalmazhatók a talajösszetevők szorpciós tulajdonságainak modellezésére, a természetes talajokban lejátszódó ^{110}mAg szorpciós jelenségek vizsgálatára, így az ezüst kémiai formájának (speciation) meghatározására.

2. A $^{110}\text{mAg}^+$ szorpciója a különböző szilárd fázisokon rövid időn belül (4 óra) egyensúlyra vezető folyamat.

3. A radioezüst szorpcióját a természetben a humusz típusú anyagok határozzák meg, ill. magasabb pH (8-9) értékeknél komplexképző vegyületek hiányában a Fe/Mn oxi-hidroxidok szerepe válik egyre meghatározóbbá.

4. A szilárd hordozó vagy a szemcsét alkotó ásvány tulajdonsága nem befolyásolja a radioezüst szorpcióját, ha a felületen humusz típusú anyag van jelen.

5. A radioezüst mozgását a talajban, ill. felszívódását a növényekben egyértelműen a jelenlévő humusz típusú anyagok határozzák meg. Ezt támasztja alá SZABÓ et al. (1993) ill. JONES és munkatársai munkái, akik pozitív korrelációt tapasztaltak az ezüst szorpciója és a talaj természetes szervesanyag-tartalma között (JONES et al., 1988; JONES & PETERSON, 1986).

Összefoglalás

A radioezüst talajbani kémiai formájának (speciation) meghatározását kíséreltük meg néhány talajösszetevő modellezése utáni szorpciós vizsgálatok segítségével.

Ennek megfelelően különböző immobilizált fázisokat állítottunk elő szilikagélén, ún. kémiaiilag kötött humin- és fulvosavas szilikagél, vashidroxiddal, vasoxiddal és mangánnoxiddal borított szilikagél és immobilizált huminsavas alumínát. Vizsgálatainkat elvégeztük ezen fázisok alaphordozóin is, nevezetesen szilikagélén és alumínáton. Vizsgáltuk a radioezüst szorpcióját nitrát oldatban (pH 1-9) ezeken a modell fázisokon, összehasonlítva eredeti talajmintával és a talajminta szerves anyagának eltávolítása után maradó szilárd fázissal. Megállapítottuk, hogy a talajban az ezüst a humusz típusú anyagokhoz kötődik a legerősebben, míg humuszanyagok hiányában a Mn/Fe oxi-hidroxidok határozzák meg az ezüst szorpcióját talajokban. Vizsgálataink azt mutatják, hogy az általunk előállított modell fázisok felhasználhatók a radioezüst talajbani szorpciós jelenségeinek meghatározására.

Irodalom

- BENJAMIN, M. M. & LECKIE, J. O., 1981. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **8**. 410-419.
- BLOOM, P. R., 1981. Metal-organic matter interactions in soil. In: *Chemistry in the Soil Environment* (Ed.: DOWDY, R. H.), ASA Spec. Publ. 40. 51-57. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisc.
- BOLTER, E. & BUTZ, T. R., 1977. Mobility of Heavy Metal Humates in Soil and Surface Waters. PB-278 050. Missouri Water Resources Research Center. Rolla.
- BOYLE, H. J. M., 1968. The geochemistry of silver and its deposits. *Geol. Survey Can. Bull.* **160**. 264-276.
- BREWARD, N & PEACHEY, D., 1983. The development of a rapid scheme for elucidation of the chemical speciation of elements in sediments. *Sci. Total Environ.* **29**. 155-162.
- BULMAN, R. A. & SZABÓ, GY., 1991. Investigation of the interaction of transuranic radionuclides with humic and fulvic acids chemically immobilized on silica gel. *Lecture Notes in Earth Science* 33. (Eds.: ALLARD, B., BOREN, H. & GRIMVALL, A.) 329-339.
- BULMAN, R. A. et al., 1995. Investigation of the uptake of transuranic radionuclides by humic and fulvic acids chemically immobilized on silica gel and their competitive release by complexing agents. *Waste Management*. (Megjelenés alatt)
- CARLSEN, L. 1985. Radionuclide-soil organic matter interactions. *Eur. Appl. Res. Rept.-Nucl. Sci. Technol.* **6**. 1419-1476.
- CARLSEN, L., NIELSEN, O. J. & BO, P., 1987. Chemical dispersion - How chemical reactions influence migration. In: *The Geological Disposal of High Level Radioactive Wastes*. (Ed.: BROOKINS, D. G.). 70-81. Theophrastus Publications, Athens.
- COLETTI-PREVIERO, M. A. & PREVIERO, A., 1989. Alumina-phosphate for immobilization of biomolecules. *Anal. Biochem.* **180**. 1-10.
- COUGHTREY, P. J. & THORNE, M. C., 1983. Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Vol. I. A. A. Balkema. Rotterdam.
- COUGHTREY, P. J., JACKSON, D. & THORNE, M. C., 1985. Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Vol VI. A. A. Balkema, Rotterdam.
- COUGHTREY, P. J. et al., 1984. Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Vol IV. A. A. Balkema. Rotterdam.
- DAVIS, J. A. & LECKIE, J. O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **67**. 90-107.
- DYCK, W., 1967. Adsorption and coprecipitation of silver on hydrous ferric oxide. *Canadian J. Chem.* **46**. 1441-1445.
- HUNTER, K. A. & LISS, P. S., 1979. The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters. *Nature (London)*. **282**. 823-824.
- JONES, K. C. & PETERSON, P. J., 1986. The influence of humic and fulvic acid on silver uptake by perennial ryegrass, and its contribution to the cycling of silver in soils. *Plant and Soil*. **95**. 3-8.

- JONES, K. C., DAVIES, B. E. & PETERSON, P. J., 1988. Silver in Welsh soils: physical and chemical distribution studies. *Geoderma*. **37**. 157-165.
- KANYÁR B., 1989. Az atomerőmű hatásági környezeti sugárvédelmi ellenőrző rendszerének 1988-as eredményeiről. *Izotóptechnika, Diagnosztika*. **32**. (4) 198-210.
- LION, L. W., ALTMANN, R. S. & LECKLE, J. O., 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* **16**. 660-666.
- MISAEILIDES, P. et al., 1987. Distribution of fission products in dust samples from the region of Thessaloniki, Greece, after the Chernobyl nuclear accident. *Environ. Pollut.* **47**. 1-8.
- MUSIC, S. & RISTIC, M., 1988. Adsorption of trace elements or radionuclides on hydrous iron oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **120**. (2) 289-304.
- RUDD, D. et al., 1988. Characterisation of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *Sci. Total Environ.* **74**. 149-175.
- SCHNITZER, M. & KAHN, S. U., 1983. The isolation of soil humic acid and fulvic acid components rich in "unknown nitrogen". *Canad. J. Soil Sci.* **63**. 425-433.
- SCHULTHESS, C. P. & HUANG, C. P., 1991. Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminium oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**. 34-42.
- SINGER, P. C. (Ed.) 1973. *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- STEVENSON, F. J., 1977. Binding of metal ions by humic acids. In: *Environmental Biochemistry*. Vol. 2. (Ed.: NRIAGU, J. O.) 519-540. Ann Arbor.
- STEVENSON, F. J., 1982. *Humus Chemistry*. Wiley. New York.
- SZABÓ, GY., WEDGWOOD, A. J. & BULMAN, R. A., 1991. Comparison and development of new extraction procedures for ^{239}Pu , Ca, Fe and Cu organic complexes in soil. *J. Environ. Radioactivity*. **13**. 181-189.
- SZABÓ, GY. et al., 1993. Investigation into the nature of binding of $^{110\text{m}}\text{Ag}$, K, Ca, Al and Fe in soil. *Sci. Total Environm.* **130/131**. 395-374.
- TESSIER, A. & CAMPBELL, G. C., 1988. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.* **60**. 1475-1476.
- TESSIER, A., CAMPBELL, G. C. & BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**. 844-850.
- ZACHARA, J. M. et al., 1991. Subsurface chemistry of organic chemical and organic-radionuclide mixtures. Pacific Northwest Laboratory Annual Report for 1990 to the DOE Office of Energy Research. Richland, Washington.

Érkezett: 1994. január 15.

Effect of Certain Soil Components on the Sorption of ^{110m}Ag

¹ G. SZABÓ, ¹ J. GUCZI, ² J. VALYON and ³ A. R. BULMAN

¹FJC Research Institute for Radiobiology and Radiohygiene, Budapest

²Central Chemistry Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and

³National Radiological Protection Board, Chilton

Summary

An attempt was made to determine the chemical speciation of radiosilver in the soil with the aid of sorption analyses following the modelling of soil components. Some physico-chemical properties of the chernozem soil are as follows: pH(H_2O) 7.56; Carbonate content: 1.68%; Organic matter content: 17.8 mg/g; Element contents (in HNO_3 -extract): 6.4 mg K/g; 7.7 mg Ca/g; 9.9 mg Fe/g; 0.3 mg Mn/g; 3.1 mg Al/g; Combustible quantity: 35.5 mg/g. To this end various immobilized phases were prepared on chemically bound, humic and fulvic acid silica gel, on silica gel covered with iron hydroxide, iron oxide and manganese oxide and on immobilized humic acid aluminate. Studies were also made on the basic carriers of these phases, i.e. on silica gel and aluminate. Examinations were made on the sorption of radiosilver in nitrate solution (pH 1-9) on these model phases, compared with original soil samples and with the solid phase remaining after the removal of organic matter from the soil samples.

It was found that in soil, silver is bound most strongly to materials of the humus type, while in the absence of humus materials the Mn/Fe oxi-hydroxides play a decisive role in the sorption of silver in soils. The results show that the model phases used in the experiments are suitable for the determination of the sorption phenomena of radiosilver in the soil.

Table 1. Physical and chemical properties of the solid phases utilized. (1) Solid phase. a) Silica gel; b) Aluminate; c) Burnt soil; d) Soil. (2) Grain size, μm . (3) B.E.T. surface, m^2/g . (4) Humus content, mg/g. (5) Ca(II) ion-binding ability, $\mu\text{mol/g}$. (6) Ag(I) ion-binding ability, $\mu\text{mol/g}$. (7) Colour. e) White; f) Blackish; g) Reddish; h) Red; i) Brownish; j) Brown; k) Orange.

Fig. 1. ^{110m}Ag sorption as a function of time on phases containing humus materials, in 0.05 mol/dm³ nitrate at pH 7. Horizontal axis: time (min). Vertical axis: Rd (ml/g). \square : Soil.

Fig. 2. ^{110m}Ag sorption as a function of time on oxide-type phases, in 0.05 mol/dm³ nitrate at pH 7. Horizontal axis: time (min). Vertical axis: Rd (ml/g). o aluminate; * burnt soil; x silica gel.

Fig. 3. ^{110m}Ag sorption on oxide-type phases, in 0.05 mol/dm³ nitrate after a period of 4 hours. *: silica gel; Δ : burnt soil; \square : aluminate.

Fig. 4. ^{110m}Ag sorption on phases containing humus materials, in 0.05 mol/dm³ nitrate after a period of 4 hours. Talaj = soil.

Fig. 5. ^{110m}Ag sorption on natural soil samples in 0.05 mol/dm³ nitrate. a) burnt soil; b) soil.

Fig. 6. ^{110m}Ag sorption on the model soil components in 0.05 mol/dm³ nitrate. a) silica gel; b) aluminate.